



(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 945 262 A2

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
29.09.1999 Patentblatt 1999/39(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: B32B 27/36

(21) Anmeldenummer: 99105345.5

(22) Anmeldetag: 16.03.1999

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE**  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
**AL LT LV MK RO SI**

(30) Priorität: 25.03.1998 DE 19813267

(71) Anmelder:  
**Mitsubishi Polyester Film GmbH  
65203 Wiesbaden (DE)**

(72) Erfinder:  
• Pfeiffer, Herbert, Dr.  
55126 Mainz (DE)

- Bennett, Cynthia, Dr.  
55232 Alzey (DE)
- Crass, Günther, Dipl.-Ing.  
65232 Taunusstein-Wehen (DE)
- Hilkert, Gottfried, Dr.  
55291 Saulheim (DE)
- Roth, Werner, Dr.  
65817 Eppstein (DE)

(74) Vertreter:  
Schweitzer, Klaus, Dr. et al  
Patentanwaltskanzlei Zounek,  
Industriepark Kalle-Albert,  
Rheingaustrasse 190-196  
65203 Wiesbaden (DE)

(54) **Transpärente Polyesterfolie mit hoher Sauerstoffbarriere und zusätzlicher Funktionalität, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung**

(57) Offenbart ist eine transparente, biaxial orientierte Polyesterfolie mit einer Basisschicht, die zu mindestens 80 Gew.-% aus einem thermoplastischen Polyester besteht, und mindestens einer Deckschicht, die dadurch gekennzeichnet ist, daß die Deckschicht aus einem Polymer oder einem Gemisch von Polymeren besteht, das mindestens 40 Gew.-% Ethylen-2,6-naphthalat-Einheiten enthält und bis zu 60 Gew.-% an Ethylen-terephthalat-Einheiten und/oder Einheiten aus cycloaliphatischen oder aromatischen Diolen und/oder Dicarbonsäuren enthält, mit der Maßgabe, daß der T<sub>g</sub>-Wert der Polyesterfolie über dem T<sub>g</sub>-Wert der Basis schicht, aber unter dem T<sub>g</sub>-Wert der Deckschicht liegt und mindestens eine Folienoberfläche eine Oberflächenspannung von 35 bis 65 mN/m aufweist und/oder mit einer funktionalen Beschichtung in einer Dicke von 5 bis 100 nm versehen ist. Die Folie besitzt eine geringe Durchlässigkeit für Luftsauerstoff. Sie eignet sich besonders für Verpackungszwecke, speziell zur Ver packung von Lebens- und Genußmitteln, zum Laminieren, Metallisieren und Bedrucken.

EP 0 945 262 A2

**Beschreibung**

[0001] Die Erfindung betrifft eine transparente, biaxial orientierte Polyesterfolie mit einer Basisschicht, die zu mindestens 80 Gew.-% aus einem thermoplastischen Polyester besteht, und mindestens einer Deckschicht, wobei mindestens eine Folienoberfläche mit einer zusätzlichen Funktionalität ausgerüstet ist. Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der Folie und ihre Verwendung.

[0002] In vielen Fällen wird bei Lebensmittelverpackungen eine hohe Sperrwirkung gegenüber Gasen, Wasserdampf und Aromastoffen verlangt. Üblicherweise werden deshalb metallisierte oder mit Polyvinylidenchlorid (PVDC) beschichtete Polypropylenfolien verwendet. Metallisierte Polypropylenfolien sind jedoch nicht transparent und werden deshalb dort nicht eingesetzt, wo der Blick auf den Inhalt zusätzliche Werbewirksamkeit verspricht. Mit PVDC beschichtete Folien sind zwar transparent, aber die Beschichtung erfolgt - ebenso wie die Metallisierung - in einem zweiten Arbeitsgang, der die Verpackung deutlich verteuert. Ethylen-Vinylalkohol-Copolymere (EVOH) zeigen ebenfalls eine hohe Sperrwirkung. Aber mit EVOH modifizierte Folien sind besonders stark gegenüber Feuchte empfindlich, was den Anwendungsbereich einschränkt. Wegen ihrer schlechten mechanischen Eigenschaften sind sie zudem relativ dick, oder sie müssen kostenintensiv mit anderen Materialien laminiert werden. Außerdem sind sie nach Gebrauch problematisch zu entsorgen. Einige Rohstoffe sind zudem für die Herstellung von Lebensmittelverpackungen ungeeignet bzw. nicht amtlich zugelassen.

[0003] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es deshalb, eine transparente, biaxial orientierte Polyesterfolie mit hoher Sauerstoffbarriere und mindestens einer zusätzlichen Funktionalität zur Verfügung zu stellen, die sich einfach und wirtschaftlich herstellen lässt, die guten physikalischen Eigenschaften der bekannten Folien besitzt und keine Entstörungsprobleme verursacht.

[0004] Gelöst wird die Aufgabe durch eine biaxial orientierte Polyesterfolie mit einer Basisschicht, die zu mindestens 80 Gew.-% aus (mindestens) einem thermoplastischen Polyester besteht und mindestens einer Deckschicht, wobei die Folie dadurch gekennzeichnet ist, daß die Deckschicht(en) aus einem Polymer oder einem Gemisch von Polymeren besteht/bestehen, das mindestens 40 Gew.-% an Ethylen-2,6-naphthalat-Einheiten und bis zu 40 Gew.-% an Ethylen-terephthalat-Einheiten und/oder bis zu 60 % Einheiten aus cycloaliphatischen oder aromatischen Diolen und/oder Dicarbonsäuren enthält, mit der Maßgabe, daß der  $T_g2$ -Wert der Polyesterfolie über dem  $T_g2$ -Wert der Basisschicht, aber unter dem  $T_g2$ -Wert der Deckschicht liegt und mindestens eine Folienoberfläche eine Oberflächenspannung von 35 bis 65 mN/m aufweist und/oder mit einer funktionalen Beschichtung in einer Dicke von 5 bis 100 nm versehen ist.

[0005] Die erfindungsgemäße Folie weist allgemein eine Sauerstoffpermeation von weniger als 80 cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> bar d, bevorzugt weniger als 75 cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> bar d, besonders bevorzugt weniger als 70 cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> bar d auf.

[0006] Bevorzugt ist eine Polyesterfolie, in der die Polymere der Deckschicht mindestens 65 Gew.-% an Ethylen-2,6-naphthalat-Einheiten und bis zu 35 Gew.-% an Ethylen-terephthalat-Einheiten enthalten. Davon ist wiederum eine solche Polyesterfolie besonders bevorzugt, in der die Polymere der Deckschicht mindestens 70 Gew.-% an Ethylen-2,6-naphthalat-Einheiten und bis zu 30 Gew.-% an Ethylen-terephthalat-Einheiten enthalten. Die Deckschicht kann jedoch auch vollständig aus Ethylen-2,6-naphthalat-Polymeren bestehen.

[0007] Geeignete aliphatische Diole sind beispielsweise Diethylenglykol, Triethylenglykol, aliphatische Glykole der allgemeinen Formel HO-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-OH, wobei n eine ganze Zahl von 3 bis 6 darstellt (insbesondere Propan-1,3-diol, Butan-1,4-diol, Pentan-1,5-diol und Hexan-1,6-diol) oder verzweigte aliphatische Glykole mit bis zu 6 Kohlenstoff-Atomen, cycloaliphatische, gegebenenfalls heteroatomhaltige Diole mit einem oder mehreren Ring. Von den cycloaliphatischen Diolen sind Cyclohexandiole (insbesondere Cyclohexan-1,4-diol) zu nennen. Geeignete andere aromatische Diole entsprechen beispielsweise der Formel HO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-X-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-OH, wobei X für -CH<sub>2</sub>-, -(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -O-, -S- oder -SO<sub>2</sub>- steht. Daneben sind auch Bisphenole der Formel HO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-OH gut geeignet.

[0008] Aromatische Dicarbonsäuren sind bevorzugt Benzoldicarbonsäuren, Naphthalindicarbonsäuren (beispielsweise Naphthalin-1,4- oder 1,6-dicarbonsäure), Biphenyl-x,x'-dicarbonsäuren (insbesondere Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure), Diphenylacetylen-x,x'-dicarbonsäuren (insbesondere Diphenylacetylen-4,4'-dicarbonsäure) oder Stilben-x,x'-dicarbonsäuren. Von den cycloaliphatischen Dicarbonsäuren sind Cyclohexandicarbonsäuren (insbesondere Cyclohexan-1,4-dicarbonsäure) zu nennen. Von den aliphatischen Dicarbonsäuren sind die (C<sub>3</sub>-C<sub>19</sub>) Alkandsäuren besonders geeignet, wobei der Alkanteil geradkettig oder verzweigt sein kann.

[0009] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung dieser Folie. Es umfaßt das

- a) Herstellen einer Folie aus Basis- und Deckschicht(en) durch Coextrusion,
- b) biaxiale Verstrecken der Folie und
- c) Thermofixieren der verstreckten Folie, und
- d) Funktionalisieren mindestens einer Folienoberfläche vor, während oder nach den Schritten b und/ oder c.

[0009] Zur Herstellung der Deckschicht werden zweckmäßig Granulate aus Polyethylenterephthalat und Polyethylen-2,6-naphthalat im gewünschten Mischungsverhältnis direkt dem Extruder zugeführt. Die beiden Materialien lassen sich

bei etwa 300 °C und bei einer Verweilzeit von etwa 5 min aufschmelzen und extrudieren. Unter diesen Bedingungen können im Extruder Umesterungsreaktionen ablaufen, bei denen sich Copolymeren aus den Homopolymeren bilden.

[0010] Die Polymere für die Basisschicht werden zweckmäßig über einen weiteren Extruder zugeführt. Etwa vorhandene Fremdkörper oder Verunreinigungen lassen sich aus der Polymerschmelze vor der Extrusion abfiltrieren. Die Schmelzen werden dann in einer Mehrschichtdüse zu flachen Schmelzefilmen ausgeformt und übereinander geschichtet. Anschließend wird der Mehrschichtfilm mit Hilfe einer Kühlwalze und gegebenenfalls weiteren Walzen abgezogen und verfestigt.

[0011] Die biaxiale Verstreckung wird im allgemeinen sequentiell oder simultan durchgeführt. Bei der sequentiellen Streckung wird vorzugsweise erst in Längsrichtung (d.h. in Maschinenrichtung) und anschließend in Querrichtung (d.h. senkrecht zur Maschinenrichtung) verstreckt. Dies führt zu einer Orientierung der Molekülketten. Das Verstrecken in Längsrichtung lässt sich mit Hilfe zweier entsprechend dem angestrebten Streckverhältnis verschiedenen schnell laufenden Walzen durchführen. Zum Querverstrecken benutzt man allgemein einen entsprechenden Kluppenrahmen. Bei der Simultanstreckung wird die Folie gleichzeitig in Längs- und in Querrichtung in einem Kluppenrahmen gestreckt.

[0012] Die Temperatur, bei der die Verstreckung durchgeführt wird, kann in einem relativ großen Bereich variiert und richtet sich nach den gewünschten Eigenschaften der Folie. Im allgemeinen wird die Längsstreckung bei 80 bis 130 °C und die Querstreckung bei 90 bis 150 °C durchgeführt. Das Längsstreckverhältnis liegt allgemein im Bereich von 2,5:1 bis 6:1, bevorzugt von 3:1 bis 5,5:1. Das Querstreckverhältnis liegt allgemein im Bereich von 3,0:1 bis 5,0:1, bevorzugt von 3,5:1 bis 4,5:1. Sofern gewünscht, kann sich an die Querstreckung nochmals eine Längsverstreckung und sogar eine weitere Querverstreckung anschließen.

[0013] Bei der nachfolgenden Thermofixierung wird die Folie etwa 0,1 bis 10 s lang bei einer Temperatur von 150 bis 250 °C gehalten. Anschließend wird die Folie in üblicher Weise aufgewickelt.

[0014] Von großem Vorteil bei diesem Verfahren ist, daß dem Extruder Granulate zugegeben werden können, die die Maschine nicht verkleben.

[0015] Die Basisschicht der Folie besteht bevorzugt zu mindestens 90 Gew.-% aus dem thermoplastischen Polyester. Dafür geeignet sind Polyester aus Ethylenglykol und Terephthalsäure (= Polyethylenterephthalat, PET), aus Ethylenglykol und Naphthalin-2,6-dicarbonsäure (= Polyethylen-2,6-naphthalat, PEN), aus 1,4-Bis-hydroxymethyl-cyclohexan und Terephthalsäure (= Poly(1,4-cyclohexandimethylterephthalat, PCDT) sowie aus Ethylenglykol, Naphthalin-2,6-dicarbonsäure und Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure (= Polyethylen-2,6-naphthalatbibenzozat, PENBB). Besonders bevorzugt sind Polyester, die zu mindestens 90 mol.-%, bevorzugt mindestens 95 mol.-%, aus Ethylenglykol- und Terephthalsäure-Einheiten oder aus Ethylenglykol- und Naphthalin-2,6-dicarbonsäure-Einheiten bestehen. Die restlichen Monomereinheiten stammen aus anderen Diolen bzw. Dicarbonsäuren. Geeignete Diol-Comonomere sind beispielsweise Diethylenglykol, Triethylenglykol, aliphatische Glykole der allgemeinen Formel HO-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-OH wobei n eine ganze Zahl von 3 bis 6 darstellt, verzweigte aliphatische Glykole mit bis zu 6 Kohlenstoff-Atomen, aromatische Diole der allgemeinen Formel HO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>:X-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-OH, wobei X für -CH<sub>2</sub>-, -(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -O-, -S- oder -SO<sub>2</sub>- steht, oder Bisphenole der allgemeinen Formel HO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-OH eingesetzt werden.

[0016] Die Dicarbonsäure-Comonomereinheiten leiten sich bevorzugt ab von Benzoldicarbonsäuren, Naphthalindicarbonsäuren; Biphenyl-x,x'-dicarbonsäuren (insbesondere Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure), Cyclohexandicarbonsäuren (insbesondere Cyclohexan-1,4-dicarbonsäure), Diphenylacetylen-x,x'-dicarbonsäuren (insbesondere Diphenylacetylen-4,4'-dicarbonsäure), Stilben-x,x'-dicarbonsäure oder (C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>)Alkandicarbonsäuren, wobei der Alkanteil geradkettig oder verzweigt sein kann.

[0017] Die Herstellung der Polyester kann nach dem Umesterungsverfahren erfolgen. Dabei geht man von Dicarbonsäureestern und Diolen aus, die mit den üblichen Umesterungskatalysatoren, wie Zink-, Calcium-, Lithium- und Magnesium-Salzen, umgesetzt werden. Die Zwischenprodukte werden dann in Gegenwart allgemein üblicher Polykondensationskatalysatoren, wie Antimontrioxid oder Titan-Salzen, polykondensiert. Die Herstellung kann ebenso gut nach dem Direktveresterungsverfahren in Gegenwart von Polykondensationskatalysatoren erfolgen. Dabei geht man direkt von den Dicarbonsäuren und den Diolen aus.

[0018] Für die Verarbeitung der Polymere hat es sich als günstig erwiesen, die Polymere für die Basisschicht und die Deckschicht(en) so zu wählen, daß sich die Viskositäten der jeweiligen Polymerschmelzen nicht zu sehr unterscheiden. Im anderen Fall ist mit Fließstörungen oder Streifenbildung auf der fertigen Folie zu rechnen. Für die Beschreibung der Viskositätsbereiche der beiden Schmelzen wird eine modifizierte Lösungsmittelviskosität (SV-Wert oder solution viscosity) verwendet. Die Lösungsmittelviskosität ist ein Maß für das Molekulargewicht des jeweiligen Polymers und korreliert mit der Schmelzviskosität. Je nach chemischer Zusammensetzung des verwendeten Polymers ergeben sich andere Korrelationen. Für handelsübliche Polyethylenterephthalate, die sich zur Herstellung von biaxial orientierten Folien eignen, liegen die SV-Werte im Bereich von 600 bis 1000. Um eine einwandfreie Qualität der Folie zu gewährleisten, sollte der SV-Wert der Copolymeren für die Deckschicht im Bereich von 300 bis 900 liegen, vorzugsweise zwischen 400 und 800, insbesondere zwischen 500 und 700. Falls erwünscht, kann an den jeweiligen Granulaten eine Festphasenkondensation durchgeführt werden, um die benötigten Schmelzviskositäten der Materialien einzustellen. Allgemein gilt, daß sich die Schmelzviskositäten der Polymerschmelzen für Basis- und Deckschicht(en) um nicht mehr

als den Faktor 5, vorzugsweise den Faktor 2 bis 3 unterscheiden sollten.

[0019] Die Polymere für die Deckschicht können auf 3 verschiedene Weisen hergestellt werden:

- a) Bei der gemeinsamen Polykondensation werden Terephthalsäure und Naphthalin-2,6-dicarbonsäure gemeinsam mit Ethylenglykol in einem Reaktionskessel vorgelegt und unter Verwendung der üblichen Katalysatoren und Stabilisatoren zu einem Polyester polykondensiert. Die Terephthalat- und Naphthalat-Einheiten sind dann in dem Polyester statistisch verteilt.
- b) Polyethylenterephthalat (PET) und Polyethylen-2,6-naphthalat (PEN) werden im gewünschten Verhältnis gemeinsam aufgeschmolzen und gemischt. Dies kann entweder in einem Reaktionskessel oder vorzugsweise in einem Schmelzkneten (Zweischneckenkneten) oder einem Extruder erfolgen. Sofort nach dem Aufschmelzen beginnen Umesterungsreaktionen zwischen den Polyester. Zunächst erhält man Blockcopolymere, aber mit zunehmender Reaktionszeit - abhängig von der Temperatur und Mischwirkung des Röhrelements - werden die Blöcke kleiner, und bei langer Reaktionszeit erhält man ein statistisches Copolymer. Allerdings ist es nicht nötig und auch nicht unbedingt vorteilhaft zu warten, bis eine statistische Verteilung erreicht ist, denn die gewünschten Eigenschaften werden auch mit einem Blockcopolymer erhalten. Anschließend wird das erhaltene Copolymer aus einer Düse herausgepreßt und granuliert.
- c) PET und PEN werden als Granulat im gewünschten Verhältnis gemischt und die Mischung dem Extruder für die Deckschicht zugeführt. Hier findet die Umesterung zum Copolymer direkt während der Herstellung der Folie statt. Dieses Verfahren hat den Vorteil, daß es sehr wirtschaftlich ist. In der Regel werden mit diesem Verfahren Blockcopolymere erhalten, wobei die Blocklänge von der Extrusionstemperatur, der Mischwirkung des Extruders und der Verweilzeit in der Schmelze abhängt.

[0020] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind 0,1 bis 20 Gew.-% der Polymere der Basisschicht identisch mit denen der Deckschicht. Diese werden der Basisschicht entweder direkt bei der Extrusion beigemischt oder sind automatisch in der Folie durch Regeneratzugabe enthalten. Der Anteil dieser Copolymeren in der Basisschicht ist so gewählt, daß die Basisschicht teilkristallinen Charakter aufweist.

[0021] In einer weiteren Ausführungsform umfaßt die Folie auf der der Deckschicht abgewandten Seite eine weitere Deckschicht aus Polyethylenterephthalat, die Pigmente enthält.

[0022] Die erfindungsgemäße Folie zeigt eine überraschend hohe Sauerstoffbarriere. Werden dagegen für die Deckschicht(en) Polymere verwendet, die weniger als 40 Gew.-% Ethylen-2,6-naphthalat-Einheiten und mehr als 40 Gew.-% Ethylenterephthalat-Einheiten enthalten, dann ist die Folie in manchen Fällen zwar etwas weniger durchlässig für Sauerstoff als eine Standardpolyesterfolie (die zu 100 Gew.-% aus Polyethylenterephthalat besteht); die Durchlässigkeit ist jedoch noch immer viel zu hoch. Es wurde sogar gefunden, daß die Sauerstoffbarriere geringer ist als bei einer Standardpolyesterfolie, wenn die Deckschicht 30 bis 40 Gew.-% Ethylen-2,6-naphthalat-Einheiten und 60 bis 70 Gew.-% Ethylenterephthalat-Einheiten enthält. Selbst unter diesen Umständen kann jedoch eine Folie mit einer Deckschicht, die zwischen 5 und 40 Gew.-% Ethylen-2,6-naphthalat-Einheiten und mehr als 40 Gew.-% Ethylen-terephthalat-Einheiten enthalt vorteilhaft sein, wenn die Sauerstoffbarriere für die betreffende Anwendung keine entscheidende Rolle spielt.

[0023] Weiterhin zeichnen sich die erfindungsgemäßen Folien dadurch aus, daß die Glasübergangstemperatur  $T_g$  des (Co)polymers bzw. der (Co)polymere der Deckschicht(en) im Vergleich zum Stand der Technik höher liegt als die Glasübergangstemperatur  $T_g$  der Polymere der Basisschicht. Die Glasübergangstemperatur der eingesetzten (Co)polymere für die Deckschicht(en) liegt vorzugsweise im Bereich von 80 bis 120 °C. Bei der Bestimmung der Glasübergangstemperaturen mittels Differential Scanning Calorimetry (DSC) können die Übergänge der beiden Schichten nicht unterschieden werden.

[0024] Glasübergänge, die beim ersten Aufheizvorgang an biaxial orientierten, wärmefixierten Folien bestimmt werden (im folgenden  $T_g1$  genannt), sind durch die Kristallinität sowie die molekularen Spannungen im amorphen Anteil der Proben in ihrem Ausmaß relativ gering, über einen breiten Temperaturbereich verteilt und zu höheren Temperaturen verschoben. Vor allem aufgrund von Orientierungseffekten eignen sie sich nicht zur Charakterisierung eines Polymers. Die Auflösung von DSC-Meßgeräten reicht oft nicht aus, um die wegen der Orientierung und Kristallinität kleinen und „verschmierten“ Glässtufen im ersten Aufheizvorgang ( $T_g1$ ) der einzelnen Schichten der erfindungsgemäßen Folie zu erfassen. Wenn die Proben aufgeschmolzen und dann unter ihre Glasübergangstemperatur rasch wieder abgekühlt (abgeschreckt) werden, so werden die Orientierungseffekte eliminiert. Beim erneuten Aufheizen werden dann Glasübergänge (hier als  $T_g2$  bezeichnet) gemessen, die eine höhere Intensität haben und charakteristisch sind für die jeweiligen Polymere. Die Glasübergänge der einzelnen Schichten lassen sich allerdings auch hier nicht unterscheiden, weil sich die Schichten beim Aufschmelzen vermischen und die darin enthaltenen Polyester untereinander Umesterungsreaktionen eingehen. Es ist jedoch völlig ausreichend, die  $T_g2$  der gesamten coextrudierten Folien mit der  $T_g2$  des für die Basisschicht verwendeten Polymers zu vergleichen. In bekannten Folien liegt der  $T_g2$ -Wert der Basisschicht höher als der der coextrudierten Folie, während der  $T_g2$ -Wert der Deckschicht niedriger liegt als der der Basisschicht.

und auch der der coextrudierten Folie. In der erfindungsgemäßen Folie ist dies gerade umgekehrt. Hier liegt der  $T_g2$ -Wert der coextrudierten Folie höher als der der Basisschicht, aber unterhalb des  $T_g2$ -Werts der Deckschicht.

[0025] Die Basisschicht und die Deckschicht(en) können zusätzlich übliche Additive, wie Stabilisatoren und Antiblockmittel, enthalten. Sie werden zweckmäßig dem Polymer bzw. der Polymermischung bereits vor dem Aufschmelzen zugesetzt. Als Stabilisatoren werden beispielsweise Phosphorverbindungen, wie Phosphorsäure oder Phosphorsäureester, eingesetzt. Typische Antiblockmittel (in diesem Zusammenhang auch als Pigmente bezeichnet) sind anorganische und/oder organische Partikel, beispielsweise Calciumcarbonat, amorphe Kieselsäure, Talk, Magnesiumcarbonat, Bariumcarbonat, Calciumsulfat, Bariumsulfat, Lithiumphosphat, Calciumphosphat, Magnesiumphosphat, Aluminiumoxid, LiF, Calcium-, Barium-, Zink- oder Mangan-Salze der eingesetzten Dicarbonsäuren, Ruß, Titandioxid, Kaolin oder vernetzte Polystyrol- oder Acrylat-Partikel.

[0026] Als Additive können auch Mischungen von zwei und mehr verschiedenen Antiblockmitteln oder Mischungen von Antiblockmitteln gleicher Zusammensetzung, aber unterschiedlicher Partikelgröße gewählt werden. Die Partikel können den einzelnen Schichten in den üblichen Konzentrationen, z.B. als glykolische Dispersion während der Polykondensation oder über Masterbatche bei der Extrusion zugegeben werden. Als besonders geeignet haben sich Pigmentkonzentrationen von 0,0001 bis 5 Gew.-% erwiesen. Eine detaillierte Beschreibung der Antiblockmittel findet sich beispielsweise in der EP-A 602 964.

[0027] Erfindungsgemäß ist mindestens eine Folienoberfläche so behandelt, daß ihre Oberflächenspannung im Bereich von 35 bis 65 mN/m, vorzugsweise 40 bis 60, insbesondere 45 bis 55 mN/M liegt. Dies wird durch eine Corona- bzw. Flammbehandlung erreicht, die sich üblicherweise an die Thermo fixierung der Folie anschließt. Ebenso kann die Behandlung an anderen Stellen im Folienherstellprozeß, bspw. vor oder nach der Längsstreckung erfolgen. Alternativ oder zusätzlich zu der oben beschriebenen Oberflächenbehandlung kann die Folie auf mindestens einer ihrer Oberflächen beschichtet werden, so daß die Beschichtung auf der fertigen Folie eine Dicke von 5 bis 100 nm, bevorzugt 20 bis 700 nm, insbesondere 30 bis 50 nm aufweist. Die Beschichtung wird bevorzugt In-line aufgebracht, d.h. während des Folienherstellprozesses, zweckmäßigerweise vor der Querstreckung. Besonders bevorzugt ist die Aufbringung mittels des "Reverse gravure-roll coating"-Verfahrens, bei dem sich die Beschichtungen äußerst homogen in den genannten Schichtdicken auftragen lassen. Die Beschichtungen werden bevorzugt als Lösungen, Suspensionen oder Dispersio-

nien aufgetragen, besonders bevorzugt als wäßrige Lösung, Suspension oder Dispersion. Die genannten Beschichtungen verleihen der Folienoberfläche eine zusätzliche Funktion bspw. wird die Folie dadurch siegelfähig, bedruckbar, metallisierbar, sterilisierbar, antistatisch oder verbessern z.B. die Aromabarriere oder ermöglichen die Haftung zu Materialien, die ansonsten nicht auf der Folienoberfläche haften würden (z.B. fotografische Emulsionen). Beispiele für Stoffe/Zusammensetzungen, die zusätzliche Funktionalität verleihen sind: Acrylate, wie sie bspw. beschrieben sind in der WO 94/13476, Ethylvinylalkohole, PVDC, Wasserglas ( $Na_2SiO_4$ ), hydrophilische Polyester (5-Na-sulfoisophthal-säurehaltige PET/IPA Polyester wie sie bspw. beschrieben sind in der EP-A-0 144 878, US-A-4,252,885 oder EP-A-0 296 620; Vinylacetate wie sie bspw. beschrieben sind in der WO 94/13481, Polyvinylacetate, Polyurethane, Alkali- oder Erdalkalisalze von  $C_{10}$ - $C_{18}$ -Fettsäuren, Butadiencopolymere mit Acrylnitril oder Methylmethacrylat, Methacrylsäure, Acrylsäure oder deren Ester.

[0028] Die genannten Stoffe/Zusammensetzungen werden als verdünnte Lösung, Emulsion oder Dispersion vorzugsweise als wäßrige Lösung, Emulsion oder Dispersion auf eine oder beide Folienoberflächen aufgebracht und anschließend das Lösungsmittel verflüchtigt. Werden die Beschichtungen In-line vor der Querstreckung aufgebracht, reicht gewöhnlich die Temperaturbehandlung in der Querstreckung und anschließenden Hitzefixierung aus, um das Lösungsmittel zu verflüchtigen und die Beschichtung zu trocknen. Die getrockneten Beschichtungen haben dann Schichtdicken von 5 bis 100 nm, bevorzugt 20 bis 70 nm, insbesondere 30 bis 50 nm.

[0029] Die erfindungsgemäße Polyesterfolie enthält vorzugsweise noch eine zweite Deckschicht. Aufbau, Dicke und Zusammensetzung einer zweiten Deckschicht können unabhängig von der bereits vorhandenen Deckschicht gewählt werden, wobei die zweite Deckschicht ebenfalls die bereits genannten Polymere oder Polymermischungen enthalten kann, welche aber nicht mit der der ersten Deckschicht identisch sein müssen. Die zweite Deckschicht kann auch andere gängige Deckschichtpolymere enthalten.

[0030] Zwischen der Basisschicht und den Deckschicht(en) kann sich gegebenenfalls noch eine Zwischenschicht befinden. Sie kann aus den für die Basisschichten beschriebenen Polymeren bestehen. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform besteht sie aus dem für die Basisschicht verwendeten Polyester. Sie kann auch die beschriebenen üblichen Additive enthalten. Die Dicke der Zwischenschicht ist im allgemeinen größer als 0,3  $\mu\text{m}$  und liegt vorzugsweise im Bereich von 0,5 bis 15  $\mu\text{m}$ , insbesondere 1,0 bis 10  $\mu\text{m}$ .

[0031] Die Dicke der Deckschicht(en) ist im allgemeinen größer als 0,1  $\mu\text{m}$  und liegt vorzugsweise im Bereich von 0,2 bis 5  $\mu\text{m}$ , insbesondere 0,2 bis 4  $\mu\text{m}$ , wobei die Deckschichten gleich oder verschieden dick sein können.

[0032] Die Gesamtdicke der erfindungsgemäßen Polyesterfolie kann innerhalb weiter Grenzen variieren und richtet sich nach dem beabsichtigten Verwendungszweck. Sie beträgt vorzugsweise 4 bis 100  $\mu\text{m}$ , insbesondere 5 bis 50  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise 6 bis 30  $\mu\text{m}$ , wobei die Basisschicht einen Anteil von vorzugsweise etwa 40 bis 90 % an der Gesamtdicke hat.

[0033] Ein weiterer Vorteil besteht darin, daß die Herstellungskosten der erfindungsgemäßen Folie nur unwesentlich über denen einer Folie aus Standardpolyesterrohstoffen liegen. Die sonstigen verarbeitungs- und gebrauchsrelevanten Eigenschaften der erfindungsgemäßen Folie bleiben im wesentlichen unverändert oder sind sogar verbessert. Daneben ist bei der Herstellung der Folie gewährleistet, daß das Regenerat in einem Anteil von bis bis 50 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Folie, wiederverwendet werden kann, ohne daß dabei die physikalischen Eigenschaften der Folie nennenswert negativ beeinflußt werden.

[0034] Die Folie eignet sich hervorragend zum Verpacken von Nahrungs- und Genussmitteln, und je nach Funktionalität einer oder beider Oberflächen als fotografischer Film, als grafischer Film, laminierfähiger Film, metallisierbarer Film oder bedruckbarer Film.

10 [0035] Zur Charakterisierung der Rohstoffe und der Folien wurden die folgenden Methoden benutzt:

[0036] Die Messung der Sauerstoffbarriere erfolgte mit einem OX-TRAN 2/20 von Mocon Modern Controls (USA) entsprechend DIN 53 380, Teil 3.

15 [0037] Zur Bestimmung des SV-Wertes (SV = solvent viscosity) wurde eine Polyester-Probe in einem Lösungsmittel (Dichloressigsäure) gelöst (1 Gew.-%ige Lösung). Die Viskosität dieser Lösung sowie die Viskosität des reinen Lösungsmittels wurden in einem Ubbelohde-Viskosimeter gemessen. Aus den beiden Werten wurde der Quotient (= relative Viskosität  $\eta_{rel}$ ) ermittelt, davon 1,000 abgezogen und dieser Wert mit 1000 multipliziert. Das Resultat war der SV-Wert („solution viscosity“).

[0038] Die Reibung wurde nach DIN 53 375 bestimmt. Die Gleitreibungszahl wurde 14 Tage nach der Produktion gemessen.

20 [0039] Die Oberflächenspannung wurde mit der sogenannten Tintenmethode (DIN 53 364) bestimmt.

[0040] Die Trübung der Folie wurde nach ASTM-D 1003-52 gemessen. Die Trübungsmessung nach Hölz wurde in Anlehnung an ASTM-D 1003-52 bestimmt, wobei jedoch zur Ausnutzung des optimalen Meßbereichs an vier übereinanderliegenden Folienlagen gemessen und anstelle einer 4°-Lochblende eine 1°-Spaltblende eingesetzt wurde.

25 [0041] Der Glanz wurde nach DIN 67 530 bestimmt. Gemessen wurde der Reflektorwert als optische Kenngröße für die Oberfläche einer Folie. Angelehnt an die Normen ASTM-D 523-78 und ISO 2813 wurde der Einstrahlwinkel mit 20° oder 60° eingestellt. Ein Lichtstrahl trifft unter dem eingestellten Einstrahlwinkel auf die ebene Prüffläche und wird von dieser reflektiert bzw. gestreut. Die auf den photoelektronischen Empfänger auffallenden Lichtstrahlen werden als proportionale elektrische Größe angezeigt. Der Meßwert ist dimensionslos und muß mit dem Einstrahlwinkel angegeben werden.

30 [0042] Die Glasübergangstemperaturen  $T_g1$  und  $T_g2$  wurden anhand von Folienproben mit Hilfe der DSC (Differential Scanning Calorimetry) bestimmt. Verwendet wurde ein DSC 1090 der Fa. DuPont. Die Aufheizgeschwindigkeit betrug 20 K/min und die Einwaage ca. 12 mg. Im ersten Aufheizvorgang wurde der Glasübergang  $T_g1$  ermittelt. Die Proben zeigten vielfach eine Enthalpierelaxation (ein Peak) zu Beginn des stufenförmigen Glasübergangs. Als  $T_g1$  wurde die Temperatur genommen, bei der die stufenförmige Veränderung der Wärmekapazität - unabhängig von der peakförmigen Enthalpierelaxation - ihre halbe Höhe im ersten Aufheizvorgang erreichte. In allen Fällen wurde nur eine einzige Glasübergangsstufe im Thermogramm beim ersten Aufheizen beobachtet. Möglicherweise überdeckten die peakförmigen Enthalpierelaxationen die Feinstruktur der Stufe oder die Auflösung des Gerätes war für eine Auf trennung der kleinen, „verschmierten“ Übergänge von orientierten, kristallinen Proben nicht ausreichend. Um die thermische Vorgeschiehte zu eliminieren, wurden die Proben nach dem Aufheizen 5 Minuten bei 300° C gehalten und dann anschließend mit flüssigem Stickstoff abgeschreckt. Aus dem Thermogramm für das zweite Aufheizen wurde die Temperatur für den Glasübergang  $T_g2$  als die Temperatur bei halber Stufenhöhe entnommen.

35 [0043] Die folgenden Beispiele illustrieren die Erfindung. Die verwendeten Produkte (Warenzeichen und Herstellerfirma) sind jeweils nur einmal angegeben und beziehen sich dann auch auf die folgenden Beispiele.

#### 40 Beispiel 1

[0044] Das Polymer für die Deckschicht wurde durch gemeinsame Polykondensation hergestellt. Dazu wurden Dimethylterephthalat und Naphthalin-2,6-dicarbonsäure-dimethylester in einem Reaktor im Molverhältnis 0,54 : 1,00 (entspricht einer Zusammensetzung von 30 Gew.-% Ethylenterephthalat-Einheiten und 70 Gew.-% Ethylen-2,6-naphthalat-Einheiten im fertigen Copolymer) gemischt und mit Ethyenglykol und 300 ppm Manganacetat als Katalysator versetzt. Bei einer Temperatur von 160 bis 250 °C und bei Atmosphärendruck wurde unter Rühren die Umesterung durchgeführt. Das dabei entstehende Methanol wurde abdestilliert. Anschließend wurde eine äquimolare Menge phosphorige Säure als Stabilisator und 400 ppm Antimontrioxid als Katalysator zugegeben: Bei 280 °C und einem Druck von weniger als 1 mbar wurde dann unter Rühren die Polykondensation durchgeführt. Anhand des am Rührer gemessenen Drehmoments ließ sich das erreichte Molekulargewicht ermitteln. Die Schmelze wurde nach Ende der Reaktion mit Stickstoff aus dem Reaktor gedrückt und granuliert.

**Beispiel 2**

[0045] Es wurden handelsübliche Polyethylenterephthalat- und Polyethylen-2,6-naphthalat-Granulate verwendet. Die Granulate wurden jeweils etwa 4 h bei einer Temperatur von etwa 160 °C getrocknet und kristallisiert. Anschließend wurden die beiden Materialien in einem Verhältnis von 30 : 70 (30 Gew.-% Polyethylenterephthalat- und 70 Gew.-% Polyethylen-2,6-naphthalat) in einem Mischer gegeben und dort unter Rühren homogenisiert. Die Mischung wurde anschließend in einem Zweischnellen-Compounder (ZSK der Fa. Werner und Pfleiderer, Stuttgart) bei einer Temperatur von etwa 300 °C und einer Verweilzeit von ca. 3 min extrudiert. Die Schmelze wurde zu Strängen extrudiert und in Form von Chips geschnitten. In der Extrusion entstand ein Copolymer durch Reaktion zwischen dem Polyethylenterephthalat und Polyethylen-2,6-naphthalat.

**Beispiel 3**

[0046] Beispiel 2 wurde wiederholt mit der Abweichung, daß Chips aus Polyethylenterephthalat und Polyethylen-2,6-naphthalat in einem Mischungsverhältnis von 3 : 7 direkt dem Einschneckenextruder für die Folienherstellung zugeführt wurden. Dort wurden die beiden Materialien bei etwa 300 °C extrudiert. Die Schmelze wurde filtriert und in einer Mehrschichtdüse zu einem Flachfilm ausgeformt und als Deckschicht der Basisschicht überlagert. Der Mehrschichtfilm wurde über die Düsenlippe ausgestoßen und auf einer Kühlwalze verfestigt. Die Verweilzeit der beiden Polymere in der Extrusion betrug ca. 5 min. Die weiteren Verarbeitungsschritte waren wie oben angegeben. Auch hier entstand das Copolymer in der Extrusion bei den angegebenen Bedingungen.

**Beispiel 4**

[0047] Chips aus Polyethylenterephthalat wurden bei 160 °C auf eine Restfeuchte von weniger als 50 ppm getrocknet und dem Extruder für die Basisschicht zugeführt. Daneben wurden Chips aus Polyethylenterephthalat und Polyethylen-2,6-naphthalat (im Gewichtsverhältnis von 3 : 7) ebenfalls bei 160 °C auf eine Restfeuchte von 50 ppm getrocknet und den beiden Extrudern für die Deckschichten zugeführt. Die Bedingungen im Extruder für die Deckschichten waren wie in Beispiel 3.

[0048] Durch Coextrusion und anschließende stufenweise Orientierung in Längs- und Querrichtung wurde dann eine transparente dreischichtige Folie mit symmetrischem Aufbau und einer Gesamtdicke von 12 µm hergestellt. Die Deckschichten hatten eine Dicke von jeweils 2,0 µm.

**Basisschicht:**

[0049] 95 Gew.-% Polyethylenterephthalat (RT 49 von Hoechst AG) mit einem SV-Wert von 800 und 5 Gew.-% Masterbatch aus 99 Gew.-% Polyethylenterephthalat und 1:0 Gew.-% Kieselsäurepartikel (®Syllobloc 44 H der Firma Grace) mit einer mittleren Teilchengröße von 4,5 µm.

**Deckschichten:****[0050]**

45 70 Gew.-% Polyethylen-2,6-naphthalat (®Polyclear N 100 Prepolymer von Hoechst AG) mit einem SV-Wert von 800,  
20 Gew.-% Polyethylenterephthalat mit einem SV-Wert von 800 und  
10 Gew.-% Masterbatch aus 99,0 Gew.-% Polyethylenterephthalat und 1,0 Gew.-% Kieselsäurepartikel mit einer mittleren Teilchengröße von 2,0 µm.

50 [0051] Die einzelnen Verfahrensschritte waren:

55

5	Extrusion	Temperaturen:	Deckschicht: Basisschicht:	300 °C 300 °C
10		Temperatur der Abzugswalze:		30°C
15		Düsenspaltweite:		1 mm
20		Temperatur der Abzugswalze:		30 °C
25	Längsstrek- kung	Temperatur: Längsstreckverhältnis:		85-135 °C 4,0 : 1
30	Querstreckung	Temperatur: Querstreckverhältnis:		85-135 °C 4,0 : 1
35	Fixierung	Temperatur:		230 °C

20 [0052] Nach der Fixierung wurde - wie in allen folgenden Beispielen - die A-seite coronabehandelt. Die Oberflächenspannung betrug 52 mN/m.

[0053] Die Folie hatte die geforderte Sauerstoffbarriere.

### Beispiel 5

25 [0054] Analog zu Beispiel 4 wurde durch Coextrusion eine dreischichtige Folie mit einer Gesamtdicke von 12 µm hergestellt. Die Deckschicht A hatte eine Dicke von 2,0 µm, die Deckschicht C von 1,5 µm.

30 Basischicht:

[0055]

35 100 Gew.-% Polyethylenterephthalat mit einem SV-Wert von 800

40 Deckschicht A:

[0056]

45 70 Gew.-% Polyethylen-2,6-naphthalat mit einem SV-Wert von 800,

50 20 Gew.-% Polyethylenterephthalat mit einem SV-Wert von 800 und

10 Gew.-% Masterbatch aus 99,0 Gew.-% Polyethylenterephthalat und 1,0 Gew.-% Kieselsäurepartikel mit einer mittleren Teilchengröße von 2,0 µm.

55 Deckschicht C:

[0057]

80 Gew.-% Polyethylenterephthalat mit einem SV-Wert von 800 und

50 20 Gew.-% Masterbatch aus 99,0 Gew.-% Polyethylenterephthalat und 1,0 Gew.-% Kieselsäurepartikel, die zu 50 % eine mittlere Teilchengröße von 2,5 µm und zu 50 % eine mittlere Teilchengröße von 1,0 µm hatten.

55 [0058] Die Verfahrensbedingungen waren für alle Schichten wie im Beispiel 4.

### Beispiel 6

55 [0059] Eine coextrudierte Folie mit der Rezeptur gemäß Beispiel 5, bei der die Deckschicht A 2,0 µm dick und wie folgt zusammengesetzt war:

90 Gew.-% Polyethylen-2,6-naphthalat mit einem SV-Wert von 800 und  
10 Gew.-% Masterbatch aus 99,0 Gew.-% Polyethylenterephthalat und 1,0 Gew.-% Kieselsäurepartikel mit einer mittleren Teilchengröße von 1,0 µm,

5 wurde unter den Verfahrensbedingungen gemäß Beispiel 4 hergestellt.

#### Beispiel 7

[0060] Eine coextrudierte Folie mit der Rezeptur gemäß Beispiel 5, bei der die Deckschicht A 2,5 µm dick und wie folgt zusammengesetzt war:

90 Gew.-% Polyethylen-2,6-naphthalat mit einem SV-Wert von 800,  
10 Gew.-% Masterbatch aus 99,0 Gew.-% Polyethylen-2,6-naphthalat mit einem SV-Wert von 800 und 1,0 Gew.-% Kieselsäurepartikel mit einer mittleren Teilchengröße von 1,0 µm, wurde unter den Verfahrensbedingungen gemäß Beispiel 4 hergestellt. Doch wurden jetzt die Temperaturen bei der Längs- und Querstreckung um etwa 10 °C angehoben.

#### Beispiel 8

20 [0061] Analog zu Beispiel 5 wurde durch Coextrusion eine dreischichtige Folie mit einer Basisschicht und zwei Deckschichten hergestellt. Die Gesamtdicke der Folie betrug 12 µm. Die Deckschicht A hatte dabei eine Dicke von 3, die Deckschicht C von 1,5 µm.

Basisschicht:

25 [0062]  
100 Gew.-% Polyethylenterephthalat mit einem SV-Wert von 800

30 Deckschicht A:

[0063]

100 Gew.-% Polyethylen-2,6-naphthalat mit einem SV-Wert von 800

35 Deckschicht C:

[0064]

40 80 Gew.-% Polyethylenterephthalat mit einem SV-Wert von 800 und  
20 Gew.-% Masterbatch aus 99,0 Gew.-% Polyethylenterephthalat und 1,0 Gew.-% Kieselsäurepartikel, die zu 50 % eine mittlere Teilchengröße von 2,5 µm und zu 50 % eine mittlere Teilchengröße von 1,0 µm hatten.

45 [0065] Die Verfahrensbedingungen waren für alle Schichten wie in Beispiel 7 angegeben.

#### Beispiel 9

[0066] Analog zu Beispiel 4 wurde eine coextrudierte Folie hergestellt, wobei jetzt das Copolymer für die Deckschichten nach Beispiel 2 hergestellt wurde. Sonst waren die Bedingungen wie im Beispiel 4 angegeben.

#### Beispiel 10

[0067] Analog zu Beispiel 4 wurde eine coextrudierte Folie hergestellt, wobei jetzt das Copolymer für die Deckschichten nach Beispiel 1 hergestellt wurde. Sonst waren die Bedingungen wie in Beispiel 4 angegeben.

#### Beispiel 11

[0068] In ähnlicher Weise wie in Beispiel 4 wurde durch Coextrusion eine zweischichtige Folie mit einer Basis- und

einer Deckschicht und einer Gesamtdicke von 12 µm hergestellt. Die Deckschicht hatte dabei eine Dicke von 3 µm.

**Basisschicht:**

5 [0069]

80 Gew.-% Polyethylenterephthalat mit einem SV-Wert von 800 und  
20 Gew.-% Masterbatch aus 99,0 Gew.-% Polyethylenterephthalat und 1,0 Gew.-% Kiesel säurepartikel, die zu 50 % eine mittlere Teilchengröße von 2,5 µm und zu 50 % eine mittlere Teilchengröße von 1,0 µm hatten.

10

**Deckschicht:**

[0070]

15 60 Gew.-% Polyethylen-naphthalat mit einem SV-Wert von 800,  
30 Gew.-% Polyethylenterephthalat mit einem SV-Wert von 800 und  
10 Gew.-% Masterbatch aus 99,0 Gew.-% Polyethylenterephthalat und 1,0 Gew.-% Kiesel säurepartikel mit einer mittleren Teilchengröße von 2,0 µm.

20 [0071] Die Verfahrensbedingungen waren für alle Schichten wie in Beispiel 4 gewählt.

**Beispiel 12**

[0072] Es wurde eine dreischichtige Folie wie im Beispiel 7 beschrieben hergestellt mit der einzigen Abweichung, daß die Dicke der Deckschicht A nur 1,0 µm betrug.

**Vergleichsbeispiel V1**

[0073] Es wurde eine Folie entsprechend Beispiel 11 hergestellt. Für die Deckschicht A wurde jedoch ein Copolyester aus 82 Gew.-% Ethylenterephthalat und 18 Gew.-% Ethylenisophthalat verwendet.

**Vergleichsbeispiel V2**

[0074] Es wurde eine Folie entsprechend Beispiel 11 hergestellt. Für die Deckschicht A wurde jetzt ein Polymergemisch aus 70 Gew.-% Ethylenterephthalat und 30 Gew.-% Ethylen-2,6-naphthalat verwendet.

**Vergleichsbeispiel V3**

[0075] Es wurde eine Folie entsprechend Beispiel 11 hergestellt. Für die Deckschicht A wurde jetzt ein Polymergemisch aus 90 Gew.-% Ethylenterephthalat und 10 Gew.-% Ethylen-2,6-naphthalat verwendet.

**Vergleichsbeispiel V4**

[0076] Eine einschichtige PET-Folie wurde mit folgender Schichtzusammensetzung hergestellt:

45 80 Gew.-% Polyethylenterephthalat mit einem SV-Wert von 800 und  
20 Gew.-% Masterbatch aus 99,0 Gew.-% Polyethylenterephthalat und 1,0 Gew.-% Kiesel säurepartikel, die zu 50 % eine mittlere Teilchengröße von 2,5 µm und zu 50 % eine mittlere Teilchengröße von 1,0 µm hatten.

50 [0077] **Vergleichsbeispiel V5**

[0077] Eine einschichtige PEN-Folie wurde mit folgender Zusammensetzung hergestellt:

80 Gew.-% Polyethylen-2,6-naphthalat mit einem SV-Wert von 1000 und  
55 20 Gew.-% Masterbatch aus 99,0 Gew.-% Polyethylen-2,6-naphthalat und 1,0 Gew.-% Kiesel säurepartikel, die zu 50 % eine mittlere Teilchengröße von 2,5 µm und zu 50 % eine mittlere Teilchengröße von 1,0 µm hatten.

[0078] Die Folie zeigte zwar gute Barrierefälle; sie ist jedoch aufgrund der hohen Herstellungskosten für Lebensmit-

telverpackungen ungeeignet.

[0079] Die Eigenschaften der gemäß den Beispielen 4 bis 12 und V1 bis V5 hergestellten Folien sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

5

Tabelle 1

Beispiel Nr.	Ethylen-2,6-naphthalat-Einheiten in der Deckschicht A (in Gew.-%)	Ethylenterephthalat-Einheiten in der Deckschicht (in Gew.-%)	Ethylenisophthalat-Einheiten in der Deckschicht A (in Gew.-%)	T <sub>g2</sub> (in °C)
4	70	30	0	82.5
5	70	30	0	81.0
6	90	10	0	86.0
7	100	0	0	90.0
8	100	0	0	90.0
9	70	30	0	82.5
10	70	30	0	82.5
11	60	40	0	83.0
12	100	0	0	86.0
V1	0	82	18	72.0
V2	30	70	0	81.0
V3	10	90	0	80.5
V4	0	100	0	80.0
V5	100	0	0	115.0

35

Tabelle 2

Beispiel-Nr.	Foliendicke (µm)	Deckschicht-dicke A/C(A) (µm)	Folienebau	Sauerstoffpermeation (cm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> bar d)	Glanz (60° Meßwinkel)		Trübung
					A-Seite	C-Seite	
4	12	2,0/2,0	ABA	70	175	175	2,5
5	12	2,0/1,5	ABC	80	174	175	2,6
6	12	2,0/1,5	ABC	65	176	175	2,5
7	12	2,5/1,5	ABC	55	155	155	4,0
8	12	3,0/1,5	ABC	45	160	155	4,0
9	12	2,0/2,0	ABA	70	175	175	2,5
10	12	2,0/2,0	ABA	70	175	175	2,5
11	12	3,0	AB	80	175	178	1,5
12	12	1,0/1,0	ABC	62	160	165	3,5
V1	12	3,0	AB	102	145	160	3,0
V2	12	3,0	AB	110	120	150	6,5
V3	12	3,0	AB	95	175	175	1,5

Tabelle 2 (fortgesetzt)

Beispiel Nr.	Foliendicke (µm)	Deckschicht- dicke A/C(A) (µm)	Folienaufbau	Sauerstoffper- meation (cm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> bar d)	Glanz (60° Meßwinkel)		Trübung					
					A-Seite	C-Seite						
					V4	12	0	A	100	175	178	4,0
					V5	12	0	A	30	175	178	4,0

**Patentansprüche**

1. Transparente, biaxial orientierte Polyesterfolie mit einer Basisschicht, die zu mindestens 80 Gew.-% aus einem thermoplastischen Polyester besteht, und mindestens einer Deckschicht, dadurch gekennzeichnet, daß die Deckschicht aus einem Polymer oder einem Gemisch von Polymeren besteht, das mindestens 40 Gew.-% Ethylen-2,6-naphthalat-Einheiten enthält und bis zu 40 Gew.-% an Ethylen-terephthalat-Einheiten und ggf. bis zu 60 Gew.-% an Einheiten aus cycloaliphatischen oder aromatischen Diolen und/oder Dicarbonsäuren enthält, mit der Maßgabe, daß der T<sub>g2</sub>-Wert der Polyesterfolie über dem T<sub>g2</sub>-Wert der Basisschicht, aber unter dem T<sub>g2</sub>-Wert der Deckschicht liegt, und mindestens eine Folienoberfläche eine Oberflächenspannung von 35 bis 65 mN/m aufweist und/oder mit einer funktionalen Beschichtung in einer Dicke von 5 bis 100 nm versehen ist.
2. Folie gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Deckschicht mindestens 65 Gew.-%, bevorzugt mindestens 70 Gew.-%, an Ethylen-2,6-naphthalat-Einheiten enthält.
3. Folie gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Sauerstoffpermeation von weniger als 80 cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> bar d, bevorzugt weniger als 75 cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> bar d, besonders bevorzugt weniger als 70 cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> bar d, aufweist.
4. Folie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Deckschicht eine Dicke von 0,2 bis 6 µm, vorzugsweise von 0,3 bis 5,5 µm, besonders bevorzugt von 0,3 bis 5,0 µm, aufweist.
5. Folie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie zweischichtig ist und aus der Basisschicht und der Deckschicht besteht.
6. Folie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie dreischichtig ist und aus der Basisschicht und je einer Deckschicht auf beiden Seiten der Basisschicht besteht.
7. Folie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine der Deckschichten pigmentiert ist.
8. Folie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberflächenspannung mittels Coronabehandlung erzielt wird.
9. Folie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die funktionale Beschichtung einen oder mehrere Stoffe/Zusammensetzungen enthält, die ausgewählt werden aus: Acrylaten; Ethylvinylalkohol, PVDC, Wasserglas, hydrophilisierte Polyester, Vinylacetat, Polyvinylacetaten, Polyurethanen, Alkali- und Erdalkalisalzen von C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>-Fettsäuren, Butadiencopolymeren mit Acrylnitril oder Methylmethacrylat, Methacrylsäure, Acrylsäure und Methacrylsäureester und Acrylsäureester.
10. Transparente, biaxial orientierte Polyesterfolie mit einer Basisschicht, die zu mindestens 80 Gew.-% aus einem thermoplastischen Polyester besteht, und mindestens einer Deckschicht, dadurch gekennzeichnet, daß die Deckschicht aus einem Polyester oder einem Gemisch von Polymeren besteht, das mindestens 5 Gew.-% Ethylen-2,6-naphthalat-Einheiten enthält und bis zu 40 Gew.-% an Ethylen-terephthalat-Einheiten und ggf. bis zu 60 Gew.-% an Einheiten aus cycloaliphatischen oder aromatischen Diolen und/oder Dicarbonsäure enthält, mit der Maßgabe, daß der T<sub>g2</sub>-Wert der Polyesterfolie über dem T<sub>g2</sub>-Wert der Basisschicht, aber unter dem T<sub>g2</sub>-Wert der Deckschicht liegt und mindestens eine Folienoberfläche eine Oberflächenspannung von 35 bis 65 mN/m aufweist und/oder mit einer funktionalen Beschichtung in einer Dicke von 5 bis 100 nm versehen ist.
11. Folie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß sie auf mindestens einer

Oberfläche metallisiert oder mit  $\text{SiO}_x$  oder  $\text{Al}_x\text{O}_y$  beschichtet ist.

12. Verfahren zur Herstellung der Folie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, umfassend die Schritte

5        a) Herstellen einer Folie aus Basis- und Deckschicht(en) durch Co-extrusion,  
            b) biaxiales Verstrecken der Folie und  
            c) Thermo fixieren der verstreckten Folie

und Funktionalisieren mindestens einer Folienoberfläche vor, während oder nach den Schritten b) und/oder c).

10      13. Verwendung der Folie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 zum Verpacken von Nahrungs- und Genußmitteln.

14. Verwendung der Folie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11 als fotografischer Film.

15      15. Verwendung der Folie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11 als grafischer Film.

16. Verwendung der Folie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11 als laminierfähige Folie.

20      17. Verwendung der Folie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11 als metallisierbare Folie.

18. Verwendung der Folie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11 als bedruckbare Folie.

25      19. Verwendung der Folie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11 als Klebefolie.

30      20. Verwendung der Folie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11 als Klebefolie.

35      21. Verwendung der Folie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11 als Klebefolie.

40      22. Verwendung der Folie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11 als Klebefolie.

45      23. Verwendung der Folie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11 als Klebefolie.

50      24. Verwendung der Folie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11 als Klebefolie.

55      25. Verwendung der Folie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11 als Klebefolie.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



(19)

Europäisches Patentamt

Europ ean Patent Office

Offic européen des brevets



(11)

EP 0 945 262 A3

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(88) Veröffentlichungstag A3:  
11.07.2001 Patentblatt 2001/28

(51) Int Cl. 7: B32B 27/36

(43) Veröffentlichungstag A2:  
29.09.1999 Patentblatt 1999/39

(21) Anmeldenummer: 99105345.5

(22) Anmeldetag: 16.03.1999

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU

MC NL PT SE

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 25.03.1998 DE 19813267

(71) Anmelder: Mitsubishi Polyester Film GmbH  
65203 Wiesbaden (DE)

(72) Erfinder:

- Pfeiffer, Herbert, Dr.  
55126 Mainz (DE)

- Bennett, Cynthia, Dr.  
55232 Alzey (DE)
- Crass, Günther, Dipl.-Ing.  
65232 Taunusstein-Wehen (DE)
- Hilkert, Gottfried, Dr.  
55291 Saulheim (DE)
- Roth, Werner, Dr.  
65817 Eppstein (DE)

(74) Vertreter: Schweitzer, Klaus, Dr. et al  
Patentanwaltskanzlei Zounek,  
Industriepark Kalle-Albert,  
Rheingaustrasse 190-196  
65203 Wiesbaden (DE)(54) Transparente Polyesterfolie mit hoher Sauerstoffbarriere und zusätzlicher Funktionalität,  
Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

(57) Offenbart ist eine transparente, biaxial orientierte Polyesterfolie mit einer Basisschicht, die zu mindestens 80 Gew.-% aus einem thermoplastischen Polyester besteht, und mindestens einer Deckschicht, die dadurch gekennzeichnet ist, daß die Deckschicht aus einem Polymer oder einem Gemisch von Polymeren besteht, das mindestens 40 Gew.-% Ethylen-2,6-naphthalat-Einheiten enthält und bis zu 60 Gew.-% an Ethylen-terephthalat-Einheiten und/oder Einheiten aus cycloaliphatischen oder aromatischen Diolen und/oder Dicar-

bonsäuren enthält, mit der Maßgabe, daß der T<sub>g2</sub>-Wert der Polyesterfolie über dem T<sub>g2</sub>-Wert der Basisschicht, aber unter dem T<sub>g2</sub>-Wert der Deckschicht liegt und mindestens eine Folienoberfläche eine Oberflächenspannung von 35 bis 65 mN/m aufweist und/oder mit einer funktionalen Beschichtung in einer Dicke von 5 bis 100 nm versehen ist. Die Folie besitzt eine geringe Durchlässigkeit für Luftsauerstoff. Sie eignet sich besonders für Verpackungszwecke, speziell zur Verpackung von Lebens- und Genußmitteln, zum Laminieren, Metallisieren und Bedrucken.

EP 0 945 262 A3



Europäisches  
Patentamt

## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 99 10 5345

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int.Cl.6)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	
X	US 5 631 124 A (GOTO YASUTOMO ET AL). 20. Mai 1997 (1997-05-20)  * Spalte 6, Zeile 25 - Spalte 7, Zeile 13 * * Spalte 7, Zeile 60 - Spalte 9, Zeile 18 * * Spalte 11, Zeile 57 - Spalte 12, Zeile 19 * * Spalte 13, Zeile 33 - Spalte 18, Zeile 57 *	1,2,5,6, 8-10,12, 14,15	B32B27/36
X	EP 0 493 008 A (TORAY INDUSTRIES) 1. Juli 1992 (1992-07-01)  * Seite 4, Zeile 11 - Zeile 14 * * Seite 5, Zeile 7 - Zeile 55 * * Seite 8, Zeile 48 - Zeile 56 * * Seite 9, Zeile 6 - Zeile 14 * * Beispiele 4,9,10,* * Seite 16; Tabelle 2 *	1,4-11, 14,15	
P,X	EP 0 844 519 A (EASTMAN KODAK CO) 27. Mai 1998 (1998-05-27)  * Seite 2, Zeile 27 - Zeile 57 * * Seite 3, Zeile 20 - Zeile 53 * * Seite 5, Zeile 37 - Zeile 43 * * Ansprüche 1-7 *	1,2, 6-10,12, 14,15	G03C B32B B29C B41M B65D
P,X	EP 0 878 298 A (HOECHST DIAFOIL GMBH) 18. November 1998 (1998-11-18)  * Seite 4, Zeile 20 - Zeile 28 * * Seite 6, Zeile 47 - Zeile 53 * * Tabellen 1,2 * * Ansprüche 1-20 *	1-8, 10-13, 17,18	
		-/-	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
MÜNCHEN	17. Mai 2001	Lindner, T	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze		
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist		
A : technologischer Hintergrund	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument		
O : nichtschriftliche Offenbarung	L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument		
P : Zwischenliteratur	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument		



Europäisches  
Patentamt

## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 99 10 5345

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.)
P,X	EP 0 878 297 A (HOECHST DIAFOIL GMBH) 18. November 1998 (1998-11-18) * Seite 5, Zeile 5 - Zeile 42 * * Tabellen 1,2 * * Ansprüche 1-11 *	1-8,10, 12,13	
P,X	EP 0 849 075 A (HOECHST DIAFOIL GMBH) 24. Juni 1998 (1998-06-24) * Seite 5, Zeile 37 - Seite 6, Zeile 1 * * Seite 7, Zeile 5 - Zeile 23 * * Ansprüche 1,3,4,7,12-15 *	1,2,5,8, 10,11, 13,16-18	
A	EP 0 785 067 A (MITSUBISHI CHEM CORP) 23. Juli 1997 (1997-07-23) * Seite 4, Zeile 11 - Zeile 15 * * Seite 9, Zeile 33 - Zeile 53 *	1-3,10, 13	
A	"POLY(ETHYLENE NAPHTHALENEDICARBOXYLATE)/POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE) BLENDS" RESEARCH DISCLOSURE, KENNETH MASON PUBLICATIONS, HAMPSHIRE, GB, Nr. 294, 1. Oktober 1988 (1988-10-01), Seiten 714-719, XP000068665 ISSN: 0374-4353 * das ganze Dokument *	1-11	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.)
A	EP 0 668 144 A (EASTMAN KODAK CO) 23. August 1995 (1995-08-23) * Seite 2, Zeile 54 - Seite 3, Zeile 19 * * Seite 6, Zeile 1 - Seite 9, Zeile 18 *	1,8,9	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Von: Pöger	
MÜNCHEN	17. Mai 2001	Lindner, T.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze		
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldeatum veröffentlicht worden ist		
A : technologischer Hintergrund	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument		
O : nichtschriftliche Offenbarung	L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument		
P : Zwischenliteratur	S : Mitglied der gleichen Patentfamilie übereinstimmendes Dokument		

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 99 10 5345

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am

Diese Angaben dienen nur zur Orientierung und erbringen ohne Gewähr

17-05-2001

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5631124 A	20-05-1997	JP 7251491 A	03-10-1995
EP 0493008 A	01-07-1992	JP 3047476 B	29-05-2000
		JP 4235037 A	24-08-1992
		JP 3082246 B	28-08-2000
		JP 4220329 A	11-08-1992
		JP 4232022 A	20-08-1992
		DE 69117707 D	11-04-1996
		DE 69117707 T	12-09-1996
		US 5215825 A	01-06-1993
		US 5270160 A	14-12-1993
		CA 2058244 A	22-06-1992
		JP 3136717 B	19-02-2001
		JP 5069524 A	23-03-1993
EP 0844519 A	27-05-1998	US 5759756 A	02-06-1998
		JP 10186578 A	14-07-1998
EP 0878298 A	18-11-1998	DE 19720505 A	19-11-1998
		JP 10315420 A	02-12-1998
EP 0878297 A	18-11-1998	DE 19720506 A	19-11-1998
		JP 10315421 A	02-12-1998
		US 6054212 A	25-04-2000
EP 0849075 A	24-06-1998	DE 19653750 A	25-06-1998
		US 5955181 A	21-09-1999
		JP 10193547 A	28-07-1998
EP 0785067 A	23-07-1997	JP 9254346 A	30-09-1997
		US 5972445 A	26-10-1999
EP 0668144 A	23-08-1995	US 5425980 A	20-06-1995
		DE 69503935 D	17-09-1998
		DE 69503935 T	08-04-1999
		JP 7270973 A	20-10-1995
		US 5538841 A	23-07-1996
		US 5576164 A	19-11-1996
		US 5582921 A	10-12-1996

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82